

PAT-NO: JP358081985A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58081985 A

TITLE: PREPARATION OF CATALYTIC CATHODE FOR ELECTROLYSIS

PUBN-DATE: May 17, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
ODANAKA, SUSUMU
OKADA, AKISHI
ITO, TSUNEO
KIGA, SHOTARO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CHIBA ENSO KAGAKU KK	N/A

APPL-NO: JP56178172

APPL-DATE: November 6, 1981

INT-CL (IPC): C25B011/06

US-CL-CURRENT: 502/101

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare a catalytic electrode with reduced hydrogen overvoltage and long life, by electroplating a conductive substrate in a plating bath containing a cobalt salt, ammonium sulfate, a trivalent or tetravalent titanium compound and alkali fluoride in a specific ratio and having pH adjusted to a specific value.

CONSTITUTION: In a plating bath which contains 0.1~1.3mol/l cobalt salt and 0.07~3mol/l ammonium sulfate and of which the ratio of Ti/Co is adjusted to 0.01~0.4 and the ratio of Ti/F to 0.12~0.22 by containing a trivalent or tetravalent titanium compound and alkali fluoride in combination and pH to 2.5~7, a conductive substrate is electroplated. As the cobalt salt, cobalt sulfate is used, as the titanium component, the trivalent titanium compound such as titanium trichloride or the tetravalent titanium compound such as titanium sulfate is used and, As the F component, $M<SB>2</SB>TiF<SB>6</SB>$ is used. The electrolating is carried out at a bath temp. of about 40~80°C and current density of about 0.1~10A/dm² and the thickness of a plating layer is adjusted to about 10~50μm.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-81985

⑤Int. Cl.³
C 25 B 11/06識別記号
6761-4K

⑩公開 昭和58年(1983)5月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑥電解用触媒陰極の製造法

⑦特 願 昭56-178172

⑧出 願 昭56(1981)11月6日

⑨發明者 小田中進

市原市辰巳台東5丁目12千葉塩
素化学辰巳台アパート431号

⑩發明者 岡田喻止

市原市辰巳台東5丁目12千葉塩
素化学辰巳台アパート434号

⑪發明者 伊藤恒夫

市原市辰巳台東5丁目12千葉塩
素化学辰巳台アパート342号

⑫發明者 気賀祥太郎

木更津市清見台南5丁目14番の
9

⑬出願人 千葉塩素化学株式会社

市原市五井南海岸12番の1

⑭代理人 弁理士 伊藤晴之 外1名

明細書

1.発明の名称

電解用触媒陰極の製造法

2.特許請求の範囲

コバルト塩を0.1-1.3モル/ℓ、硫酸アンモニウムを0.07-3モル/ℓ含有させ、3価又は4価のチタン化合物及び沸化アルカリ金属塩の单独もしくは組合せにより $Ti/Co = 0.01-0.4$ 、 $Ti/P = 0.12-0.22$ となし、pHを2.5-7に調整したメフキ浴中にて導電性基体を電気メフキすることを特徴とする電解用触媒陰極の製造法。

3.発明の詳細な説明

本発明はアルカリ金属ハロゲン化物水溶液の電解及びアルカリ金属水溶液の電解に使用する触媒陰極の製造法に係わり、その目的は水素過電圧が低減されて長寿命の触媒陰極を提供することにある。

アルカリ金属ハロゲン化物水溶液又はアルカリ金属水溶液の電解においては鉄陰極の水素過電圧が0.3-0.4Vになるので、この水素過電圧

を低減するために、例えば導電性基体上に電気メフキ又は化学メフキ法で含硫黄ニッケル又はコバルトメフキを施す方法(特公昭56-5829)、金ニッケル-タンクステン合金メフキを施す方法(特開昭55-14889)、ニッケルとペナジウム又はモリブデンの合金メフキを施す方法(特開昭52-102888、特開昭55-100987)、アルミニウム又は亜鉛等の犠牲金属とニッケルを複合メフキし犠牲金属を除去する方法(特開昭54-25275、特開昭54-68795)、ニッケルその他の触媒金属粉末を火炎導射法又はプラズマ導射法で導電基体上に施す方法(特開昭54-110983、特開昭55-100988)、基体上にニッケル、コバルト、タンクステン、貴金属等の複数を並り熱分解する方法(特開昭55-44597)等が知られている。

しかしながら、これらの方針により製造される触媒陰極は寿命、水素過電圧の引下げ率及び製作コストを含めて必ずしも満足すべきものではなく、工業的には依然として主に鉄、タン

が鉄、銅、ニッケル、もしくはステンレス等の合金で作られている一般の水溶液電解用陰極を使用することができる。

一方チタンはコバルトと TiCo 等の金属間化合物を形成し、このものは水素と水素化物を作り易いため低い水素過電圧を与えることが報告されている (M. H. MILES : Electro-analytical Chemistry and Interfacial Electro-chemistry 60 (1975) 89~96)。本発明者らはこの知見に基いて低い水素過電圧を与える長寿命なコバルトチタン合金メツキ陰極について種々検討した結果本発明を完成したのである。

すなわち、本発明はコバルト塩を 0.1~1.3 モル/L、硫酸アンモニウムを 0.07~3 モル/L 含有させ、3 頤もしくは 4 頤のチタン化合物及び希化アルカリ金属塩の単独もしくは組合せにより $Ti/Co = 0.01~0.4$ 、 $Ti/P = 0.12~0.22$ とし、pH を 2.5~7 に調整したメツキ浴中で電導性基体を電気メツキする触媒陰極の製造法である。

本発明において用いる導電性基体には、表面

好ましい特性を与える触媒電極を得るために、メツキ浴の組成範囲としてコバルト塩濃度は 0.1~1.3 モル/L、硫酸アンモニウム濃度は

0.07~3 モル/L、 Ti/Co モル比は 0.01~0.4、 Ti/P モル比は 0.12~0.22 とし、pH を 2.5~7 に保つことが必要である。なお、所要 Ti/P 比を与えるための P を M_2TiP_6 によつてのみ供給すれば $Ti/P = 0.17$ となつて使用上便である。

このように調整されたメツキ浴中で電導性基体を陰極として電気メツキするに際しては、一般のメツキ条件、例えば浴温 40~80°C、電流密度 $0.1~10 A/dm^2$ で行えればよい。またメツキ層厚さは約 10~50 μ にする。

得られた触媒陰極は、アルカリ金属ハロゲン化物水溶液等の電解に使用すれば、鉄陰極に比べて水素過電圧が 0.2~0.3 V 低下し且つこれが長期間維持される。

以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。

実施例 1~20

コバルト塩として主として $CoOCl_2 \cdot 6H_2O$ 、チタン化合物として主として K_2TiP_6 を用い、所定特性を有するメツキ浴を調整した。この浴中で、軟鋼電極基体を、 $5 A/dm^2$ 、65°C で電気メツキ

し、約 15 μ のコバルト-チタン層が析出された触媒電極を製造した。この電極について、 $NaOH$ 5% 及び $NaCl$ 10% を含有する水溶液の $30 A/dm^2$ 、70°C での連続水電解における水素過電圧 ($30 A/dm^2$ にての) を経日的に測定した。その結果を第 1 表に示す。

表 1

実施例	メ ヴ キ 溶 品 性							水 電 過 電 壓 (V)			
	コバルト塩濃度 (モル/L)	硫酸アンモニウム (モル/L)	チタン化合物濃度 (モル/L)	MP 濃度 (モル/L)	Ti/Co (モル比)	Ti/P (モル比)	pH	5日後	60日後	120日後	
1	0.420	0.644	0.0042	—	0.01	0.17	3.0~3.5	0.13	0.15	0.16	
2	—	—	0.0083	—	0.02	—	—	0.05	0.07	0.08	
3	—	—	0.021	—	0.05	—	—	0.03	0.04	0.05	
4	—	—	0.042	—	0.10	—	—	0.04	0.06	0.07	
5	—	—	0.083	—	0.20	—	—	0.06	0.08	0.09	
6	—	—	0.125	—	0.30	—	—	0.09	0.10	0.11	
7	—	—	0.168	—	0.40	—	—	0.18	0.20	0.21	
8	—	—	0.076	0.063	—	0.15	—	3.0~3.5	0.16	0.17	0.19
9	—	—	3.03	—	—	—	—	—	0.22	0.25	0.27
10	—	—	0.644	—	—	—	—	6.5~7	0.18	0.20	0.23
11	—	—	—	—	—	—	3.0~3.5	0.05	0.07	0.06	
12	—	—	—	(*)2	—	—	—	—	0.04	0.05	0.07
13	—	—	—	(*)3	0.379(*)5	—	—	—	0.13	0.15	0.16
14	—	—	—	(*)4	(*)6	—	—	—	0.07	0.07	0.09
15	—	—	—	(*)4	0.286(*)5	—	0.22	—	0.15	0.17	0.18
16	—	—	—	(*)4	0.379(*)5	—	0.17	—	0.05	0.06	0.06
17	—	—	—	(*)4	0.525(*)5	—	0.12	—	0.16	0.18	0.19
18	1.260	—	0.042	—	0.03	0.17	—	—	0.04	0.05	0.06
19	0.420(*)1	—	—	—	0.1	—	—	—	0.06	0.07	0.07
20	0.130	—	—	—	—	—	—	—	0.16	0.17	0.17

(*1) 0.68SO₄·7H₂O; (*2) Na₂TiF₆; (*3) TiO₂; (*4) Ti(SO₄)₂; (*5) K₂P; (*6) NaP